

①③ DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

②② Date de dépôt 8 novembre 1971, à 16 h 13 mn.
④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. - «Listes» n. 24 du 16-6-1972.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.) A 61 k 7/00//A 45 d 44/00.

⑦① Déposant : Société dite : THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, résidant aux
États-Unis d'Amérique.

Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Harlé & Léchopiez.

⑤④ Procédé oxydant de teinture capillaire activé par des enzymes.

⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
9 novembre 1970, n. 88.142 aux noms de John Francis Sulfivan et Eugène Zeffren.*

La présente invention concerne un procédé activé par des enzymes pour colorer ou teindre des cheveux.

Les teintures préformées à usage capillaire n'ont pas acquis un grand succès auprès des utilisateurs, car ces teintures se sont révélées incapables de donner à la chevelure une teinte suffisamment naturelle. Les produits contenant des réactifs tels que H_2O_2 et un précurseur oxydant du colorant (c'est-à-dire un précurseur qui forme des colorants in situ sur la chevelure par un procédé oxydant) ont bien permis de produire des couleurs qui imitent parfaitement les teintes naturelles et ces produits jouissent d'un succès raisonnable dans le commerce. Cependant, en raison des conditions sévères d'oxydation (c'est-à-dire la nécessité d'effectuer l'oxydation à une concentration de H_2O_2 de 3,0% ou plus et à un pH de 8,5 ou plus, pendant des durées de plus de vingt minutes) et des concentrations élevées des précurseurs oxydants des colorants qui sont indispensables pour aboutir à la teinte désirée, les produits de cette dernière catégorie peuvent irriter et sensibiliser la peau et aussi endommager la chevelure chez certains utilisateurs. De plus, l'hydroxyde d'ammonium qu'on utilise en général pour maintenir le pH élevé dans ces produits possède une odeur qui n'est pas appréciée par la plupart des utilisateurs.

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3.251.742, on a décrit un procédé oxydant à base d'enzymes pour colorer les cheveux à un pH sensiblement neutre, procédé dans lequel l'agent oxydant est l'oxygène atmosphérique, l'enzyme est une oxydase (par exemple la tyrosinase ou la laccase) et le précurseur de la teinture est un mélange de composé aromatique polyhydrique et d'amine aromatique.

On a maintenant découvert de façon surprenante, selon l'invention, qu'un système oxydant de teinture à base d'oxygène et de l'une des oxydases particulières indiquées n'exige pas la présence d'une combinaison des précurseurs indiqués, c'est-à-dire d'un composé aromatique polyhydrique et d'une amine aromatique. On peut utiliser l'un ou l'autre de ces précurseurs isolément pour la mise en oeuvre de l'invention; on dispose ainsi d'une plus grande souplesse de choix des précurseurs de la teinture et, par voie de conséquence, d'un plus grand éventail de couleurs à obtenir.

La présente invention a pour objet un procédé de teinture du type

pe oxydant doux pour teindre les cheveux.

Pour aboutir à ce résultat, ainsi qu'à divers autres qui ressortiront de la description ci-après, l'invention utilise un procédé oxydant activé par voie enzymatique, servant à colorer les cheveux en utilisant de l'oxygène comme agent oxydant. L'enzyme qu'on utilise dans ce procédé est une oxydase et le procédé consiste à mettre en contact la chevelure avec une solution comprenant l'enzyme oxydase et un ou plusieurs précurseurs de teinture oxydante (définis plus loin), ladite solution étant à un pH d'environ 4,0 à 10,0, et de préférence à un pH d'environ 5,5 à 8,0, et étant en contact avec l'oxygène.

Les enzymes du type/oxydase qui conviennent pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention sont énumérées dans le tableau I ci-après, en même temps que leur numéro de classification (selon "The Recommendations" publiées en 1964 par The International Union of Biochemistry on The Nomenclature and Classification of Enzymes) et leurs sources les plus usuelles. La nomenclature dont il est question, ainsi que la liste des enzymes connues classées suivant cette nomenclature sont décrites dans "Comprehensive Biochemistry", par Florkin and Stortz, volume 13 Enzyme Nomenclature (1965) publié par Elsevier, Publishing Company, New-York.

TABLEAU I

	<u>Enzyme</u>	<u>Numéro de Classification</u>	<u>Source commune</u>
25	Lactate-oxydase	1.1.3.2	<u>Mycobacterium phlei</u>
	Glucose-oxydase	1.1.3.4	<u>Aspergillus niger</u>
	Galactose-oxydase	1.1.3.9	<u>Dactylium dendroides</u>
	L-2 hydroxyacide-oxydase	1.1.3.a	Cortex rénal du sanglier
30	Aldéhyde-oxydase	1.2.3.1	Foie de lapin
	Monoamine-oxydase	1.4.3.4.	Plasma de boeuf
	Urate-oxydase	1.7.3.3.	Foie de sanglier
	Laccase	1.10.3.2	<u>Polyporus versicolor</u>

35 On peut utiliser ces enzymes sous forme cristalline pure, qu'on obtient en isolant les enzymes d'autres matières qui sont présentes au cours de leur préparation, ou bien on peut les utiliser sous une forme diluée dans laquelle l'enzyme est présente dans une composition conjointement avec lesdites autres
40 matières et/ou des diluants inertes ajoutés.

Des préparations enzymatiques disponibles dans le commerce contiennent normalement l'enzyme en combinaison avec un diluant inerte et des véhicules tels que les hydrates de carbone, les protéines agglutinantes, les sels minéraux comme le sulfate de sodium, le sulfate de calcium, etc. Dans une telle préparation, l'enzyme ne représente qu'un composant mineur, c'est-à-dire d'environ 1 à 50% du poids de la préparation. Le reste de la préparation (de 50 à 99%) est constitué des diluants et des supports indiqués ci-dessus. On préfère les préparations enzymatiques disponibles dans le commerce comme sources d'enzymes, car ces préparations sont plus faciles à se procurer que les enzymes cristallines pures et possèdent un niveau prédéterminé et avantageux d'activité enzymatique.

Dans le procédé de teinture selon l'invention, on utilise l'enzyme oxydase en une concentration d'environ 0,01 à 500 ppm, et de préférence d'environ 0,05 à 100 ppm, dans la solution colorante. Ces proportions représentent les poids des enzymes pures. Si l'on utilise une préparation commerciale enzymatique dans laquelle l'enzyme est combinée avec des diluants et des supports, comme on l'a déjà dit, la concentration de la préparation enzymatique doit être proportionnellement plus élevée pour procurer la concentration requise en l'enzyme pure. Pour déterminer la quantité d'enzyme pure dans une telle composition, on peut utiliser des procédés connus de titrage.

Les précurseurs oxydants de la teinture que l'on utilise dans les compositions et dans les procédés de l'invention comprennent des diamines aromatiques, divers phénols substitués, des amino-phénols et des dérivés de ces composés aromatiques (par exemple les dérivés N-substitués des amines et les éthers des phénols). Les précurseurs qui conviennent pour la mise en oeuvre de l'invention peuvent être classés en deux catégories, à savoir "précurseurs oxydants primaires" et "précurseurs oxydants secondaires". D'une façon générale, les précurseurs oxydants pour des teintures capillaires comprennent les composés monomères aromatiques qui, lors de leur oxydation, forment des oligomères ou des polymères dont la structure moléculaire contient des systèmes conjugués étendus d'électrons. En raison de cette nouvelle structure électronique, les oligomères et les polymères résultants manifestent un déplacement de leurs spectres électroniques vers le visible et apparaissent comme étant colorés.

Par exemple, les précurseurs oxydants capables de former des polymères colorés sont des matières telles que diverses amines aromatiques ayant un seul groupe fonctionnel et qui, lors de l'oxydation, forment une série d'imines conjuguées et de dimères, des trimères etc. du type quinone dont les couleurs varient entre le vert et le noir. Les composés tels que la p-phénylène-diamine, comprenant deux groupes fonctionnels, sont susceptibles d'une polymérisation oxydante pour donner des matières colorées ayant une masse moléculaire plus élevée contenant des systèmes conjugués étendus d'électrons, par exemple dans le composé colorant du type appelé "Base de Bandrowski". On peut utiliser de façon facultative, des modificateurs de couleur, par exemple ceux qui sont décrits en détail ci-après à propos des "précurseurs oxydants secondaires", en combinaison avec les précurseurs primaires et on pense que ces modificateurs s'interposent dans les polymères colorés pendant leur formation et provoquent des déplacements des spectres électroniques, d'où changement de couleurs ou d'intensité de la couleur.

On conçoit que les oxydases dont il est question peuvent servir (conjointement avec l'oxygène comme on va le voir plus loin) avec tous les précurseurs oxydants primaires et secondaires, à la condition que ces précurseurs primaires et secondaires, qui sont des composés hydroxyliques ou leurs dérivés, ne soient pas utilisés en combinaison avec des précurseurs primaires et secondaires qui sont des diamines ou des dérivés de diamines, et aussi que les précurseurs primaires et secondaires qui sont des composés amino ou des dérivés de tels composés ne soient pas utilisés en combinaison avec des précurseurs primaires et secondaires qui sont des polyphénols ou des dérivés de polyphénols.

Une liste représentative des précurseurs oxydants qui conviennent pour l'utilisation-envisagée figure dans l'ouvrage de Sagarin "Cosmetic Science and Technology" Interscience pages 504 et 508; les précurseurs étudiés ci-après ne sont donnés qu'à titre d'exemple et ne limitent aucunement les compositions et les procédés de l'invention. D'autres précurseurs oxydants qui conviennent aux fins de l'invention, sont décrits dans le brevet français N° 1.318.072 et le certificat d'addition français N° 90.633 du 19 Janvier 1968 au nom de Schwarzkopf ; dans le brevet britannique N° 1.127.080; et dans la demande de brevet

des Pays-Bas N° 6.609.833 du 6 février 1967 au nom de la Société dite Therachemie Chemisch Therapeutische G.m.b.H. On peut également utiliser les précurseurs oxydants à base de pyridine, de quinoléine, et d'isocuinoléine, par exemple les produits décrits par Berqwein, dans Reichst. Aromen, Koerperflegem. 17 (14) 136-8 (1967).

Les précurseurs des colorants qu'on utilise dans le présent procédé peuvent être divisés en deux catégories, les précurseurs primaires et les précurseurs secondaires. Les précurseurs primaires sont essentiels à la mise en oeuvre de l'invention et comprennent des diamines aromatiques et des polyphénols, ainsi que des dérivés de ces composés (les dérivés N-substitués des amines et les éthers des phénols), produisant de la couleur au cours de l'essai suivant qu'on effectue à la température ambiante (18 à 28°C).

ESSAI DU PRECURSEUR PRIMAIRE DE COLORANT

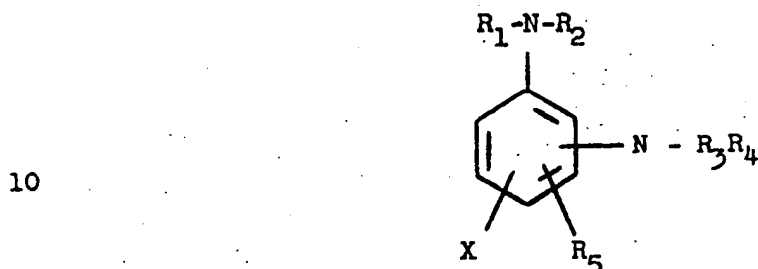
On mélange environ 10 ml d'un tampon aqueux (pH de 5 à 8) avec de 0,1 à 1,0 ml d'une solution aqueuse ou alcoolique à 1% (en poids) du précurseur de colorant. A ce mélange, on ajoute une quantité de laccase telle que le mélange final contienne de 0,01 à 100 ppm de laccase (en poids de l'enzyme pure). On laisse le mélange au repos, à l'air libre, avec un précurseur primaire approprié de colorant, la couleur doit se former en moins de 20 minutes. Certains précurseurs, en raison de leur couleur propre, confèrent une teinte pâle à la solution avant l'introduction de l'enzyme. La formation de couleur dans cet essai concerne uniquement le changement de couleur qui se produit après l'introduction de l'enzyme.

Les diamines aromatiques, les polyphénols et leurs dérivés dont il a été question ci-dessus au sujet des précurseurs primaires, peuvent également porter des substituants supplémentaires sur le noyau aromatique, par exemple des substituants halogènes, aldéhyde, acide carboxylique, nitro, acide sulfonique et des groupes hydrocarbonés avec ou sans substitution, ainsi que d'autres substituants sur l'azote du groupe amino et sur l'oxygène phénolique, par exemple des groupes allyle et aryle avec ou sans substitution. Les diamines aromatiques et leurs dérivés ne doivent pas contenir cependant de groupes hydroxyliques, tandis que les polyphénols et leurs dérivés ne doivent pas contenir de groupes amino, car les précurseurs considérés ne doivent pas

contenir de mélanges d'amines aromatiques ou de leurs dérivés, avec des polyphénols ou leurs dérivés.

Parmi les diamines aromatiques et leurs dérivés et les polyphénols et leurs dérivés, on peut citer respectivement,

5 les composés répondant aux formules générales A et B ci-après :



dans laquelle X représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène (par exemple fluor, chlore, brome ou iode) un groupe
15 nitro, amino O , $-\text{COOM}$ ou $-\text{SO}_3\text{M}$ (M représentant l'hydrogène,
-CH

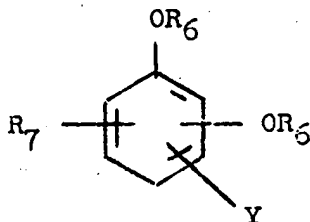
un métal alcalin ou alcalino terreux, l'ammonium, ou l'ammonium substitué dans lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène sur l'ion ammonium sont remplacés par un radical alkyle contenant
20 de 1 à 3 atomes de carbone); R_1 , R_2 , R_3 et R_4 qui peuvent être les mêmes ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle en C_1 à C_4 ou un radical aryle, alkylaryle, ou arylalkyle en C_6 à C_9 ; R_5 représente l'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle en C_1 à C_4 (avec
25 ou sans substituants, ces substituants étant les mêmes que ceux désignés par X) ou un radical aryle, alkaryle ou aralkyle en C_6 - C_9 (avec ou sans substituants, les substituants éventuels étant les mêmes que ceux désignés par X). Parmi les composés de formule A, on peut indiquer notamment les composés suivants :

30 o-phénylènediamine
m-phénylènediamine
p-phénylènediamine
2-chloro-p-phénylènediamine
2-iodo-p-phénylènediamine
35 4-nitro-o-phénylènediamine
2-nitro-p-phénylènediamine
1,3,5-triaminobenzène
acide 2,4-diaminobenzoïque
2,4-diaminobenzoate de sodium
40 di-2,4-diaminobenzoate de calcium

BAD ORIGINAL

- 2,4-diaminobenzoate d'ammonium
 2,4-diaminobenzoate de triméthylammonium
 2,4-diaminobenzaldéhyde
 acide 2,4-diaminobenzène sulfonique
 5 2,4-diaminobenzènesulfonate de potassium
 N,N-diisopropyl-p-phénylènediamine
 N,N-diméthyl-p-phénylènediamine
 N-méthyl-N'-(2-propényl)-p-phénylènediamine
 N-phényl-p-phénylènediamine
 10 N-phényl-N-benzyl-p-phénylènediamine
 N-éthyl-N'-(3-éthylphényl)-p-phénylènediamine
 2,4-toluènediamine
 2-éthyl-p-phénylènediamine
 2-(2-bromoéthyl)-p-phénylènediamine
 15 2-phényl-p-phénylènediamine
 4-(2,5-diaminophényl)benzaldéhyde
 2-benzyl-p-phénylènediamine
 2-(4-nitrobenzyl)-p-phénylènediamine
 2-(4-méthylphényl)-p-phénylènediamine
 20 acide 2-(2,5-diaminophényl)-5-méthylbenzoïque.

(B)



25

dans laquelle Y représente un atome d'hydrogène, un halogène (fluor, chlore, brome ou iode) un groupe nitro, hydroxyle, O, - COOM', ou SO₃M' (M' étant un atome d'hydrogène ou un

30

-CH métal alcalin ou alcalino terreux); R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle en C₁ à C₄ non substitué ou substitué (les substituants étant tels que désignés par Y); R₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle en C₁ à C₄ non substitué ou portant l'un des substituants désignés par Y, ou un radical aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C₆ à C₉ avec ou sans substituant (les substituants étant ceux désignés par Y). Parmi les composés de formule B, on peut indiquer notamment les composés suivants :

40

o-hydroxyphénol

- m-hydroxyphénol
- p-hydroxyphénol
- 4-méthoxyphénol
- 2-méthoxyphénol
- 4-(2-chloroéthoxy)phénol
- 5 4-(2-nitroéthoxy)phénol
- 4-(2-hydroxyéthoxy)phénol
- (4-hydroxyphénoxy)acétaldéhyde
- acide (4-hydroxyphénoxy)acétique
- acide 2-(4-hydroxyphénoxy)éthanesulfonique
- 10 4-(2-propénoxy)phénol
- 4-(3-chloro-2-propénoxy)phénol
- 2-chloro-4-hydroxyphénol
- 2-nitro-4-hydroxyphénol
- 1,3,5-trihydroxybenzène
- 15 2,4-dihydroxybenzaldéhyde
- 3,4-dihydroxybenzaldéhyde
- acide 3,4-dihydroxybenzènesulfonique
- acide 2,4-dihydroxybenzènesulfonique
- 3-éthyl-4-hydroxyphénol
- 20 3-(2-nitroéthyl)-4-hydroxyphénol
- 3-(2-propényl)-1-hydroxyphénol
- 3-(3-chloro-2-propényl)-4-hydroxyphénol
- 2-phényl-4-hydroxyphénol
- 2-(4-chlorophényl)-4-hydroxyphénol
- 25 2-benzyl-4-hydroxyphénol
- 2-(2-nitrophényl)-4-hydroxyphénol
- 2-(2-méthylphényl)-4-hydroxyphénol
- 2-(2-méthyl-4-chlorophényl)-4-hydroxyphénol
- 3-méthoxy-4-hydroxy-benzaldéhyde
- 30 2-méthoxy-4-(1-propényl)phénol
- acide 4-hydroxy-3-méthoxycinnamique

- Les précurseurs secondaires sont utilisés de façon facultative dans le présent procédé et comprennent des amines aromatiques et des phénols, ainsi que des dérivés de ces composés qui
- 35 ne forment pas de couleur dans l'essai décrit mais qui modifient la couleur, la nuance ou l'intensité de la coloration développée par le type de précurseur primaire correspondant ; cela veut dire que les précurseurs secondaires, quand ils sont des amines ou des dérivés d'amines, modifient la couleur, la teinte ou
 - 40 l'intensité produite par le précurseur primaire quand celui-ci

est une diamine ou un dérivé de la diamine; de même les pré-
 curseurs secondaires phénoliques (ou dérivés de phénols)
 modifient la couleur, la nuance ou l'intensité de la couleur
 produite par des précurseurs primaires à base de polyphénols
 ou de leurs dérivés. Les amines aromatiques ou les phénols,
 leurs dérivés, y compris les diamines aromatiques, les poly-
 phénols et leurs dérivés qui ont été décrits à l'appui des
 formules A et B mais qui ne consistent pas en des précurseurs
 primaires appropriés dans l'essai décrit, peuvent servir comme
 précurseurs secondaires à la condition de ne pas modifier la
 couleur, la nuance ou l'intensité de la couleur produite par
 le précurseur primaire correspondant, ce qui peut être constaté
 dans l'essai ci-après qu'on effectuera la température ambiante
 (18 à 28°C)

15 ESSAI DU PRECURSEUR SECONDAIRE DE COULEUR

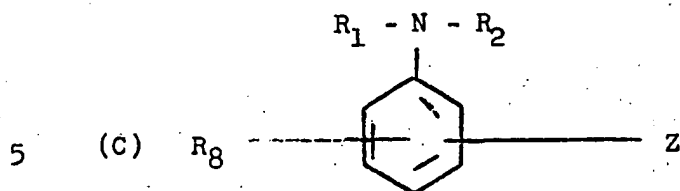
On prépare deux solutions comme suit. On prend d'un
 tampon aqueux (pH de 5 à 8) en mélange avec de 0,1 à 1,0 ml
 d'une solution aqueuse ou alcoolique à 1% (en poids) d'un pré-
 curseur primaire. On ajoute à l'une des solutions de 0,1 à
 20 1,0 ml d'une solution aqueuse ou alcoolique à 1% (en poids) d'un
 précurseur secondaire qu'on désire tester. On mélange puis on
 ajoute à chaque solution une quantité égale d'un réactif
 pour obtenir une émulsion stable. On agite vigoureusement à
 100 ppm (par rapport au poids de la solution) et on laisse les
 25 solutions au repos, exposées à la lumière, pendant 10 minutes pour
 permettre le développement de la couleur. Si la couleur d'un
 précurseur secondaire est appropriée, il doit donner la même
 couleur, une nuance ou une intensité de couleur, que celle de
 celle de la première solution.

30 Les amines aromatiques, les phénols et leurs dérivés qui
 ont été décrits plus haut comme étant des précurseurs secondaires,
 peuvent également porter des groupes fonctionnels différents
 sur le noyau aromatique, par exemple par addition des
 aldéhydes, des acides carboxyliques, des groupes nitro, sulfo-
 35 nyle et des groupes hydrocarbonés substitués. Cependant
 les amines aromatiques et leurs dérivés ne doivent pas contenir
 de groupes hydroxyle, les phénols et leurs dérivés ne devant
 quant à eux pas contenir de groupe amine.

Comme exemples d'amines aromatiques, de phénols et de leurs
 40 dérivés, on peut indiquer les composés répertoriés ci-dessous.

10

aux formules générales C et D ci-dessous :



10 dans laquelle Z représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 à C_3 , un atome d'halogène (fluor, chlore, brome ou iode) un groupe nitro, $\text{O}=\text{N}-$, $-\text{COOM}$ ou $-\text{SO}_3\text{M}$ (M étant

15 l'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux, l'ammonium ou l'ammonium substitué, c'est-à-dire avec remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène sur l'ion ammonium par un radical alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone) ; R_1 et R_2 , qui peuvent être les mêmes ou différents, représentent l'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle en C_1 à C_4 ou un radical aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C_6 à C_9 ; R_8 représente l'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle en C_1 à

20 C_4 avec ou sans substituant (le substituant étant l'un de ceux désignés par Z) ou un radical aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C_6 à C_9 avec ou sans substituant (le substituant étant l'un de ceux désignés par Z). Parmi les composés de formule C, on peut citer notamment les suivants :

25 aniline

p-chloroaniline

p-fluoroaniline

p-nitroaniline

p-aminobenzaldéhyde

30 acide p-aminobenzoïque

p-aminobenzoate de sodium

p-aminobenzoate de lithium

di-p-aminobenzoate de calcium

p-aminobenzoate d'ammonium

35 p-aminobenzoate de triméthylammonium

acide p-aminobenzènesulfonique

p-aminobenzènesulfonate de potassium

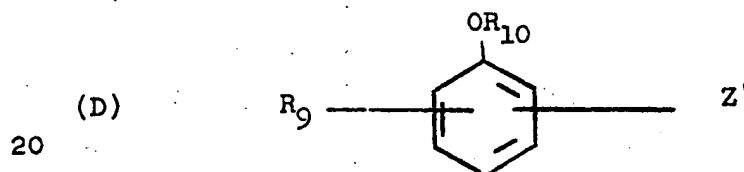
N-méthylaniline

N-propyl-N-phénylaniline

40 N-méthyl-N-2-propénylaniline

BAD ORIGINAL

- 3,4-diméthylaniline
 N-benzylaniline
 N-(2-éthylphényl)aniline
 4-méthylaniline (p-toluidine)
 5 4-~~2~~-bromoéthyl)aniline
 2-(2-nitroéthyl)aniline
 (4-aminophényl)acétaldéhyde
 acide (4-aminophényl)acétique
 4-(2-propényl)aniline
 10 4-(3-bromo-2-propényl)aniline
 4-phénylaniline
 4-(3-chlorophényl)aniline
 4-benzylaniline
 4-(4-iodobenzyl)aniline
 15 4-(3-éthylphényl)aniline
 4-(2-chloro-4-éthylphényl)aniline



dans laquelle Z' est l'hydrogène, un radical alkyle en C₁ à C₃, un atome d'halogène (chlore, fluor, brome ou iode), un groupe nitro, $\text{O}=\text{N}-$, COOM', ou SO₂M' (M' étant l'hydrogène ou un métal

25 -CH

alcalin ou alcalino-terreux); R₉ représente l'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle en C₁ à C₄ avec ou sans substituant (le substituant étant l'un de deux désignés par Z) ou un radical aryle, alkylaryle ou arylalkyle en C₆ à C₉ avec ou sans

30 substituant (les substituants étant les mêmes que ceux désignés par Z ci-dessus); et R₁₀ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou alcényle en C₁ à C₄ avec ou sans substituant (les substituants étant les mêmes que ceux désignés par Z' dans la formule D). Parmi les composés de formule D, on peut

35 citer notamment les suivants :

p-chlorophénol

p-nitrophénol

p-hydroxybenzaldéhyde

acide p-hydroxybenzoïque

40 acide p-hydroxybenzènesulfonique

- éther éthylphénylique
éther 2-chloroéthylphénylique
éther 2-nitroéthylphénylique
phénoxyacétaldéhyde
5 acide phénoxyacétique
3-phénoxy-1-propène
3-phénoxy-2-nitro-1-propène
3-phénoxy-2-bromo-1-propène
4-propylphénol
10 4-(3-bromopropyl)phénol
2-(2-nitroéthyl)phénol
(4-hydroxyphényl)acétaldéhyde
acide (4-hydroxyphényl)acétique
4-(2-propényl)phénol
15 4-phénylphénol
4-(3-bromophényl)phénol
4-benzylphénol
4-(3-fluoro-2-propényl)phénol
4-(4-chlorobenzyl)phénol
20 4-(3-éthylphényl)phénol
4-(2-chloro-3-éthylphényl)phénol
2,5-xylénol

- On peut utiliser les précurseurs primaires seuls ou en combinaison avec d'autres précurseurs primaires du même genre,
25 (par exemple des diamines avec d'autres diamines et des polyphénols avec d'autres polyphénols); on peut utiliser également un ou plusieurs précurseurs primaires du même type avec un ou plusieurs précurseurs secondaires du même type (par exemple deux précurseurs primaires du type diamine avec un précurseur
30 secondaire du type diamine). On ne doit pas mélanger les précurseurs du type phénolique ou polyphénolique avec des précurseurs du type diamine ou amine. Le choix d'un précurseur particulier ou d'une combinaison de précurseurs est déterminé par la couleur, la nuance et l'intensité de coloration qu'on désire obtenir. La
35 concentration totale du précurseur dans la solution peut être d'environ 0,001 à 6% en poids, et de préférence d'environ 0,01 à 1,0% en poids.

- L'agent oxydant dans le procédé considéré est l'oxygène. On peut mettre en oeuvre le procédé selon l'invention d'une
40 façon très simple, en exposant à l'atmosphère la solution colo-

rante qui contient le substrat à colorer. Cependant, on peut utiliser un autre moyen qui permet de mettre en contact la solution avec l'oxygène. Par exemple, on peut faire barboter de l'oxygène gazeux sous pression à travers la solution colorante; ou bien on peut introduire dans la solution du peroxyde d'hydrogène et une enzyme telle que la catalase, qui produit de l'oxygène à partir du peroxyde d'hydrogène.

On préfère réaliser le procédé en présence d'une solution aqueuse (le terme "solution" englobe également les dispersions fines et les colloïdes des matières qui réagissent ou qui ont réagi), mais on peut utiliser également tout solvant liquide qui ne gêne pas le procédé de coloration. Parmi les solvants possibles, on peut indiquer le glycérol, le méthanol et le formamide. La durée d'exposition du substrat à la solution colorante peut être d'environ 30 secondes jusqu'à 10 minutes ou plus, mais la durée préférée est d'environ 1 à 5 minutes.

On sait également que les produits utilisés dans la coloration des cheveux contiennent des agents épaississants tels que la carboxyméthylcellulose, des agents tensioactifs tels que le N-laurylsarcosinate de sodium et des agents émulsifiants tels que des dérivés solubilisés de la lignine. Les ingrédients peuvent servir dans le procédé de teinture selon l'invention.

Suivant un mode de mise en œuvre de l'invention selon 25 l'invention, on prépare une solution aqueuse contenant d'environ 0,01 à 1,0% d'un ou plusieurs agents tensioactifs primaires et, de façon facultative, d'un ou plusieurs agents tensioactifs secondaires. Si l'on utilise une combinaison de tensioactifs, ces derniers doivent être du même type que ceux utilisés précédemment. On règle le pH de la solution à un niveau approprié pendant tout le procédé entre environ 5,5 et 10,5 par un moyen approprié, tel que le tamponnage avec des acides ou des bases (par exemple un mélange de Na_2HPO_4 et NaH_2PO_4). La solution d'un acide ou d'une base, selon les besoins, est ajoutée ensuite 35 l'enzyme oxydase, en une quantité telle que la solution soit saturée en l'enzyme. On plonge les cheveux à teindre dans la solution et on préfère de plonger les cheveux dans la solution avant l'introduction de l'enzyme ou aussi rapidement que possible après cette 40 introduction, de sorte qu'à mesure que des agents de couleur

se forment dans la solution, ils sont rapidement fixés sur les cheveux. Une fois que les cheveux ont atteint la couleur désirée (normalement après 2 à 10 minutes) on les retire de la solution, on rince et on sèche.

- 5 Pour une raison de commodité, les enzymes oxydase et les précurseurs des teintures peuvent être combinés dans une composition commune qu'on peut diluer à la concentration voulue dans la solution, immédiatement avant de s'en servir. Une telle composition est avantageusement une poudre, car si l'enzyme et les précurseurs primaires étaient en solution et qu'une certaine quantité d'oxygène soit présente, on observerait une conversion prématurée du précurseur en colorant correspondant. Les compositions considérées comprennent l'enzyme et un ou plusieurs précurseurs primaires, ainsi que, facultativement, 10 un ou plusieurs précurseurs secondaires dans un rapport d'environ 6.000.000 : 1 à 0,02 : 1, et de préférence d'environ 20.000 : 1 à 1 : 1. Si l'on utilise une combinaison de précurseurs, ces derniers doivent être du même type, comme on l'a expliqué plus haut. On peut ajouter directement ces composi- 20 tions à une solution aqueuse tamponnée en contact avec l'oxygène tout de suite avant l'usage. Bien que les compositions puissent ne contenir que l'enzyme et le précurseur oxydant, une telle composition renferme normalement d'autres substances en combinaison avec l'enzyme et le précurseur, à savoir un diluant 25 inerte dont la présence facilite la manipulation et le dosage. Les diluants sont avantageusement des solides pulvérulents tels que des sels minéraux (par exemple le chlorure de sodium, le sulfate de calcium, etc.), des amidons, des sucres, etc. Normalement, le total de l'enzyme et du précurseur dans la composi- 30 tion représente d'environ 0,5 à 20% en poids, le complément étant un diluant et, parfois, d'autres substances comme des conditionneurs de la chevelure, des agents tensio-actifs etc.

- Les exemples suivants, dans lesquels toutes les parties et pourcentages sont en poids et les concentrations d'enzymes sont 35 exprimées en poids de l'enzyme pure, servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée.

EXEMPLE 1

- Cet exemple décrit l'essai de formation de la couleur avec divers précurseurs primaires appropriés de colorant ou de teinture par oxydation et aussi l'effet de coloration que ces précur- 40

seurs ont sur la chevelure humaine quand on les utilise par le procédé selon l'invention. Les cheveux utilisés étaient des cheveux vierges humains, d'un blond moyen provenant des contrées européennes et, pour former des échantillons, on a préparé des mèches pesant environ 2g en plongeant pour cela une extrémité de chaque cheveu dans 6,3 mm de colle.

On a préparé des solutions comprenant 10 ml d'une solution tampon aqueuse $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (0,1 M en phosphate, pH 6) et de 0,1 à 1 ml d'une solution aqueuse ou alcoolique à 1% d'un précurseur primaire de la couleur. Les solutions contenaient également 0,3% de H_2O_2 et 1 ppm de catalase pour assurer la saturation de la solution avec O_2 , bien que cette précaution ne fut pas indispensable pour autant que la solution reste en contact avec l'air. On a ajouté ensuite 50 ou 100 microlitres d'une solution aqueuse (1 mg/ml) de l'enzyme laccase. On a laissé les solutions exposées à l'air au repos et on a constaté que la couleur apparaissait en moins de 20 minutes. Pour teindre des cheveux, on a préparé les solutions de la même façon, mais on a introduit une mèche de cheveux humains avant d'ajouter l'enzyme et on a agité les cheveux avec une baguette de verre dans la solution, pendant 10 à 20 minutes après l'introduction de l'enzyme pour assurer une coloration uniforme. Après teinture, on a rincé les cheveux, on les a tamponnés avec une serviette et on a laissé sécher. Les résultats sont résumés dans le tableau II, page suivante.

On obtient des résultats sensiblement analogues si l'on remplace l'enzyme laccase par un poids égal de l'une des enzymes suivantes du type oxydase : lactate-oxydase, glucose-oxydase, galactose-oxydase, L-2 hydroxy-acide-oxydase, monoamine-oxydase, urate-oxydase et aldéhyde-oxydase.

EXEMPLE 2

Cet exemple montre les résultats qu'on obtient avec des précurseurs de colorant primaires supplémentaires convenables dans le cadre de l'essai de formation de couleur selon l'exemple 1, l'oxydase utilisée étant la laccase.

TABLEAU II

Précurseur	Formation de couleur			Teinture des cheveux		
	Conc. de pré- curseur de colorant	Couleur de la solution avant enzyme	Couleur de la solution après enzyme	Conc. de pré- curseur de colorant	Teinte initiale des cheveux	Teinte finale des cheveux
o-phénylène- diamine	0,1%	jaune pale	orange	0,1%	blond moyen	jaune orange
p-phénylène- diamine	0,1%	claire	rouge-brun	0,1%	blond moyen	brun-noir moyen
N,N-diméthyl- phénylènedia- mine	0,1%	rouge pale	rouge vif	0,1%	blond moyen	blond avec reflets auburn
N-phényl-p- phénylène- diamine	0,1%	bleu pale	jaune-brun	0,1%	blond moyen	brun moyen
3-méthoxy-4- hydroxy-benzal- déhyde +	0,1%	claire	brun pale	0,1%	blond moyen	blond avec reflets bruns
2,4-toluène diamine +	0,1%	claire	brun pale	0,1%	blond moyen	blond avec reflets bruns

+ indique l'utilisation de 100 microlitres de solution de laccase. Avec les autres précurseurs dans le tableau, la quantité est de 50 microlitres.

TABLEAU III

5	Précurseur	Essai de formation de couleur		
		Conc. de précurseur de couleur	Couleur de la solution avant enzyme	Couleur de la solution après enzyme
10	o-hydroxyphénol	0,1%	claire	brun moyen
	2-méthoxyphénol	0,1%	jaune pâle	orange-pâle
	3,4-dihydroxybenzaldéhyde *	0,1%	claire	jaune-rouge
15	acide 4-hydroxy-3-méthoxycinnamique	0,1%	claire	jaune pâle
	4-méthoxyphénol	0,1%	claire	jaune pâle

20 * Indique l'utilisation de 100 microlitres de solution de laccase. Avec les autres précurseurs du tableau, on utilise 50 microlitres.

EXEMPLE 3

25 Cet exemple décrit l'action de certains précurseurs secondaires sur certaines amines aromatiques, des phénols et des dérivés de ces derniers, précurseurs qui n'ont pas de réaction de formation de couleur au cours de l'essai du précurseur primaire. On a préparé des paires de solutions comprenant 9 ml d'un tampon aqueux $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (0,1 M en phosphate, pH 6) et 1 ml d'une solution aqueuse ou alcoolique (à 1% en poids) d'un précurseur primaire de colorant. Les solutions contenaient également 0,3% de H_2O_2 et 1 ppm de catalase pour assurer la saturation de la solution avec de l'oxygène, bien que cela ne fut pas indispensable. On a ensuite placé dans l'une des solutions 1 ml d'une solution à 1% d'un précurseur secondaire et on a ajouté 100 ou 200 microlitres d'une solution de laccase à chacune des deux solutions considérées. On a comparé la couleur des paires de solutions, après 5 minutes, au repos en contact avec de l'air. Les résultats sont résumés dans le tableau IV :

TABLEAU IV

Essai de formation de couleur - Précurseurs secondaires de colorant				
Précurseur primaire	Conc.	Précurseur secondaire	Conc.	Couleur de la solution avec pré-maire seulement : primaire et secondaire
p-phénylènediamine	0,1%	p-chloroaniline	0,1%	pourpre
p-phénylènediamine	0,1%	4-méthylaniline	0,1%	pourpre
p-phénylènediamine	0,1%	aniline	0,1%	pourpre
o-phénylènediamine	0,1%	aniline	0,1%	orange
3-méthoxy-4-hydroxy-benzaldéhyde *	0,1%	2,5-xylénol	0,1%	jaune pâle
3-méthoxy-4-hydroxy-benzaldéhyde *	0,1%	2,4-dihydroxy-benzaldéhyde	0,1%	jaune pâle
3-méthoxy-4-hydroxy-benzaldéhyde *	0,1%	p-hydroxy-benzaldéhyde	0,1%	jaune pâle

* 200 μ l d'enzyme laccase (1 mg/ml sol. de réserve) sont utilisés dans les essais comprenant le 3-méthoxy-4-hydroxy-benzaldéhyde; 100 μ l dans les autres essais.

Quand dans cet essai on remplace les précurseurs secondaires contenant des groupes amino et énumérés dans le tableau IV par une quantité égale en poids de p-fluoroaniline, on obtient des résultats sensiblement analogues, en ce sens que la couleur, la nuance ou l'intensité de la couleur produite par la solution d'o-phénylènediamine et de p-phénylènediamine est modifiée.

De même, quand dans ce même essai on remplace l'o-phénylènediamine et la p-phénylènediamine par des quantités sensiblement égales des précurseurs primaires énumérés plus bas, on obtient des résultats pratiquement analogues en ce sens que la couleur, la nuance ou l'intensité de la couleur du précurseur primaire est modifiée par les précurseurs secondaires contenant des groupes amino et énumérés dans le tableau IV. Les composés de remplacement sont la 2,4-toluènediamine, la N-phényl-p-phénylènediamine et la N,N-diméthyl-p-phénylènediamine.

Quand dans ce même essai on remplace le 3-méthoxy-4-hydroxy-benzaldéhyde par les polyphénols suivants ou leurs dérivés, qui sont des précurseurs primaires appropriés, on obtient des résultats sensiblement analogues, en ce sens que la couleur, la nuance ou l'intensité de la couleur est modifiée par les précurseurs secondaires hydroxyliques; les produits de remplacement sont : l'o-hydroxyphénol, le 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, le 2-méthoxyphénol, l'acide 4-hydroxy-3-méthoxy cinnamique et le p-méthoxyphénol.

EXEMPLE 4

Cet exemple décrit l'action des précurseurs secondaires sur la couleur produite par les précurseurs primaires lors de la teinture capillaire. On a préparé des mèches de cheveux humains comme dans l'exemple 1, à cette différence près que les cheveux étaient d'un blond décoloré avec quelques traces de jaune.

On a préparé des mèches teintées, qui servent de normes pour la comparaison, avec les précurseurs primaires, en procédant comme suit : on a préparé des solutions comprenant 9 ml d'une solution tampon aqueuse $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (0,1M en phosphate, pH 6) et 1 ml d'une solution aqueuse ou alcoolique à 1% en poids d'un précurseur primaire de colorant. Ces solutions contenaient également 0,3% de H_2O_2 et 1 ppm de catalase pour assurer la saturation de la solution avec l'oxygène, bien que cela ne fut pas indispensable. On a placé les mèches de cheveux dans les solutions,

on a ajouté l'enzyme laccas et on a agité les solutions pendant 10 minutes au contact de l'air. On a sorti les cheveux des solutions, on a rincé dans l'eau courante ordinaire, on a tamponné avec une serviette et on a laissé sécher. On a obtenu les résultats suivants :

TABLEAU V

Précurseur primaire	Conc.	Couleur produite sur les cheveux	Mèche norma- lisée N°
p-phénylène- diamine	0,1%	gris acier foncé	(1)
3-méthoxy-4-hydro- xy benzaldéhyde *	0,1%	blond avec reflets dorés	(2)

* 200 μ l laccase (1 mg/ml solution de réserve) sont utilisés avec le 3-méthoxy-4-hydroxy-benzaldéhyde, 100 μ l avec la p-phénylènediamine.

Pour examiner le précurseur secondaire, on a procédé comme ci-dessus, à cette différence près qu'on a ajouté à la solution 1 ml d'une solution aqueuse ou alcoolique à 1% en poids d'un précurseur secondaire, après l'introduction du précurseur primaire mais avant l'incorporation de l'enzyme laccase. Après séchage des cheveux teints, on a comparé la couleur à celle de la mèche normalisée appropriée qui n'avait été teinte qu'avec le précurseur primaire. Les résultats comparatifs sont indiqués dans le tableau VI.

EXEMPLE 5

Cet exemple décrit la coloration des cheveux humains avec une composition selon l'invention. Tous les pourcentages sont en poids. On a préparé 120 g d'une solution tampon aqueuse à pH 6 (0,1 M en phosphate) de $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ contenant 2,5% d'éthanol (solvant et agent mouillant) 0,1% du produit connu sous la dénomination commerciale "EF-13574 A" de Dow Corning (conditionneur polysiloxanique cationique), 5% de produit connu sous la dénomination commerciale "Culveram CDG" agent tensio-actif du type bétaine, vendu par Culver Chemical Company) et 0,5% de produit connu sous la dénomination commerciale "JR-IL" (épaississeur cellulosique cationique vendu par Union Carbide Company). On a préparé 60g d'une composition selon l'invention comprenant 1,5%

TABLEAU VI

Précurseur primaire	Conc.	Précurseur secondaire	Conc.	Couleur produite sur les cheveux	Comparé à la mèche normali- sée N°
p-phénylènediamine	0,1%	aniline	0,1%	pourpre-brun	(1)
p-phénylènediamine *	0,1%	p-chloroaniline	0,1%	brun-auburn	(1)
p-phénylènediamine	0,1%	p-toluidine	0,1%	brun-pourpre	(1)
3-méthoxy-4-hydroxy benzaldéhyde *	0,1%	2,4-dihydroxy- benzaldéhyde	0,1%	blond avec reflets verts	(2)
3-méthoxy-4-hydroxy benzaldéhyde *	0,1%	p-hydroxyben- zaldéhyde	0,1%	blond avec reflets verts	(2)

* 200 μ l d'enzyme laccase (1 mg/ml solution de réserve) sont utilisés dans les essais avec
le 3-méthoxy-4-hydroxy-benzaldéhyde, 100 μ l dans les essais avec la p-phénylènediamine.

5 d'o-phénylènediamine, 0,0075% de laccas , et 98,4925% d sulfa-
te d sodium. On a mélange les 60g de cette composition avec les
120g de la solution tampon et on a appliqué ce mélange sur la
chevelure d'une femme dont la couleur naturelle de cheveux était
le brun clair. Quand on a frotté les cheveux avec la solution,
on a obtenu une mousse abondante qui est restée dans les cheveux
et n'a pas dégouliné dans le cou ni sur le front. Après deux mi-
nutes de travail (pour assurer une application uniforme à toute
la chevelure), on a laissé la mousse sur les cheveux pendant en-
10 core 5 minutes. L'utilisatrice a alors rincé soigneusement ses
cheveux à l'eau courante et elle les a laissés sécher. On a cons-
taté que la couleur qui était initialement d'un brun-clair est
devenue d'un auburn moyen.

15 Les produits de teinture de cheveux du type oxydant sont nor-
malement vendus en boîtes ou trousse, c'est-à-dire en un ensem-
ble qui comprend, en emballages séparés, un composant oxydant et
un composant colorant par oxydation. Selon un mode de réalisation
de l'invention, le composant oxydant comprend un paquet qui con-
tient d'environ 0,01 ppm à 500 ppm d'une enzyme oxydase du type
20 indiqué, le composant de teinture par oxydation comprend un ou
plusieurs précurseurs primaires du type décrit et facultativement,
un ou plusieurs précurseurs secondaires, en une concentration
comprise entre environ 0,001 et 6% en poids. L'utilisateur mé-
lange les composants immédiatement avant de les appliquer à la
chevelure en présence d'oxygène (air). Unensemble d'une telle
25 trousse est le suivant.

On constitue une trousse pour teinture de cheveux qui comprend
un seul paquet contenant (1) un paquet en une feuille mince métal-
lique qui renferme un composant colorant par oxydation, ce compo-
30 sant comprenant 4g de p-phénylènediamine, 2g de carboxyméthylcel-
lulose de sodium et 20g d'amidon et (2) un paquet contenant 0,01g
de laccase sur la base de 100% d'activité et 3g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (tampon à pH 7) . On mélange le composant colorant avec 112ml
d'eau, on ajoute le composant contenant l'enzyme et on applique
35 la solution en présence d'air, de sorte qu'on obtient une couleur
noir/brun qui est pratiquement stable au shampooing.

Dans cette trousse, on peut remplacer la laccase par une
quantité équivalente de lactate-oxydase, de glucose -oxydase, de
galactose-oxydase, de L-2-hydroxyacide-oxydase, d'aldéhyde-oxy-
40 das , d monoamin -oxydase ou d'urat -oxydas , et on obtient

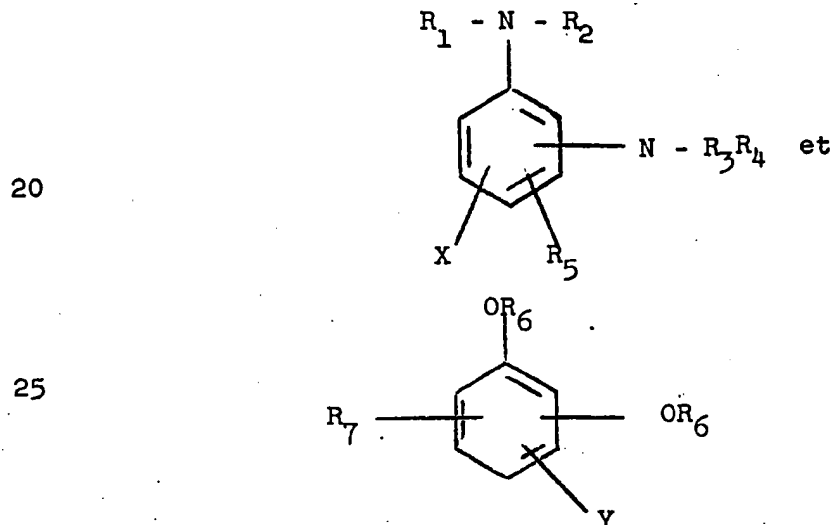
des résultats équivalents.

Dans cette trousse, on remplace la p-phénylène-diamine par une quantité équivalente de o-phénylènediamine, 2,4-toluène-diamine, N-phényl-p-phénylènediamine, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, 2-nitro-o-phénylènediamine, o-hydroxyphénol, 5 p-hydroxyphénol, 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, 2-méthoxy-4-(1-propényl)phénol, 4-méthoxyphénol, p-méthoxyaniline, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, acide 4-hydroxy-3-méthoxycinnamique et leurs 10 mélanges, ces mélanges ne contenant pas d'amine en combinaison avec des phénols, et on obtient ainsi des teintures capillaires qui résistent bien aux shampooings.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la teinture des cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre des cheveux en contact avec une solution aqueuse renfermant d'environ 0,01 à 500 ppm d'une enzyme du type oxydase, choisie parmi la laccase, la lactate-oxydase, la glucose-oxydase, la galactose-oxydase, la L-2 hydroxyacide-oxydase, l'aldéhyde-oxydase, la monoamine-oxydase et l'urate oxydase, et d'environ 0,001 à 6% en poids d'un composé aromatique qui est un précurseur primaire de colorant oxydant, ladite solution étant en contact avec l'oxygène, ayant un pH de 4 à 10 et étant exempte de mélanges d'amines aromatiques ou de leurs dérivés avec des polyphénols ou leurs dérivés.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé aromatique est choisi parmi les composés répondant aux formules :



30 dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe nitro, amino, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}$, $-\text{COOM}$ et SO_3M

(M étant un atome d'hydrogène ou un métal alcalin ou alcalino-terreux, l'ammonium ou un ammonium substitué, dans lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène sur l'ion ammonium sont remplacés par un radical alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone); Y représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe nitro-, hydroxyle, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}$, $-\text{COOM}'$ et $\text{SO}_3\text{M}'$ (M' étant un atome hydrogène ou un métal alcalin ou alcalino-terreux);

40 R_1, R_2, R_3, R_4 représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou

alcényle en C_1 à C_4 ou un radical aryle, arylalkyle ou alkylaryle en C_6 à C_9 ; R_5 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou alcényle en C_1 à C_4 ou un groupe aryle alkylaryle ou arylalkyle en C_6 à C_9 ; R_6 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou alcényle en C_1 à C_4 ; et R_7 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou alcényle en C_1 à C_4 ou un groupe aryle, alkylaryle, ou arylalkyle en C_6 à C_9 , ledit composé aromatique étant un précurseur primaire du colorant oxydant.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration de l'enzyme est d'environ 0,05 à 100 ppm.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit précurseur primaire est choisi parmi les composés suivants : p- phénylènediamine, o-phénylènediamine, 2,4-toluènediamine, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, N-phényl-p-phénylènediamine, 3-méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde, o-hydroxyphénol, 2-méthoxyphénol, 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, acide 4-hydroxy-3-méthoxycinnamique , 4-méthoxyphénol et leurs mélanges.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration du précurseur primaire est d'environ 0,01 à 1,0% en poids et l'enzyme est la laccase.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH est d'environ 5,5 à 3.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met les cheveux à teindre en contact avec la solution qui contient le précurseur primaire avant d'introduire l'enzyme et on conserve les cheveux en contact avec la solution après l'introduction de l'enzyme.

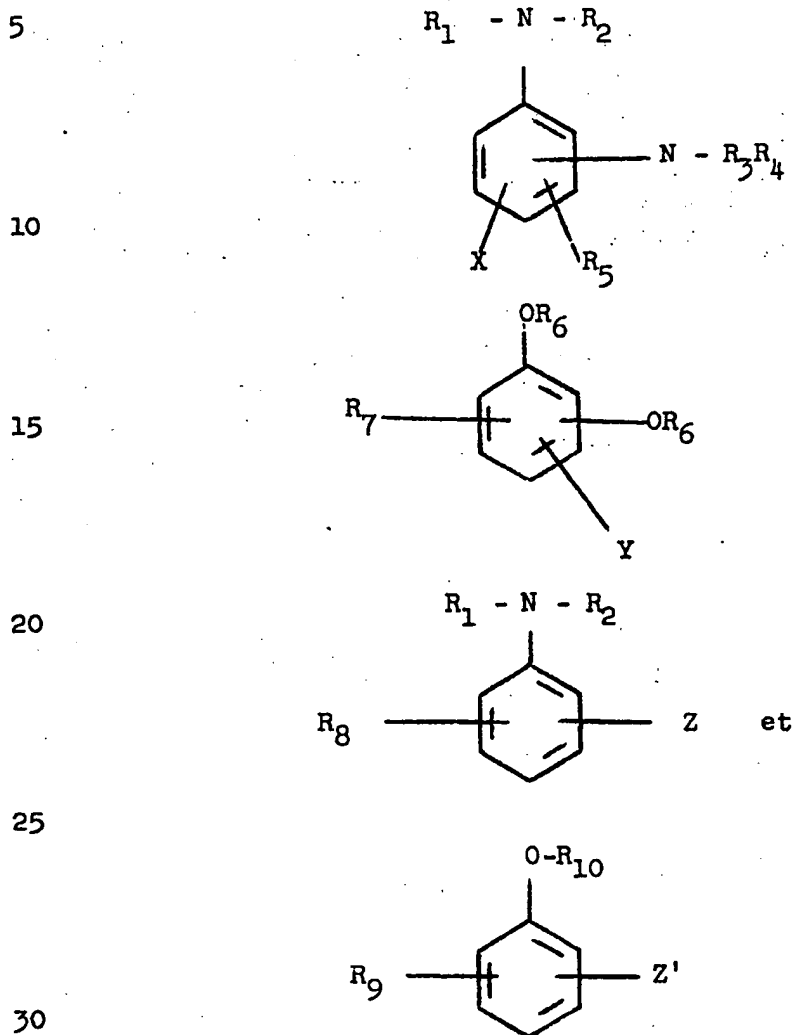
8. Procédé pour la coloration des cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre les cheveux en contact avec une solution aqueuse contenant d'environ 0,01 à 500 ppm d'une enzyme telle que définie dans la revendication 1, un composé aromatique qui est un précurseur primaire d'un colorant oxydant et un composé aromatique qui est un précurseur secondaire d'un colorant oxydant, la concentration totale des précurseurs étant comprise entre environ 0,001 et 6% en poids de la solution, ladite solution étant en contact avec l'oxygène, ayant un pH d'environ 4 à 10 et étant exempte de mélanges d'amines aromatiques ou de leurs dérivés avec des polyphénols ou leurs

COPY

BAD ORIGINAL

dérivés.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit composé aromatique est choisi parmi les composés répondant aux formules :



dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe nitro, amine, $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -CH \end{smallmatrix}$, $-COOM$ ou SO_3M (M

35 étant l'hydrogène, un métal alcalin ou alcalino-terreux, l'ammonium ou l'ammonium substitué dans lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène sur l'ion ammonium sont remplacés par un radical alkyle en C_1 à C_3); Y représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe nitro, hydroxyle, $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -CH \end{smallmatrix}$, $COOM'$ ou

40 $-CH$

5 $\text{SO}_3\text{M}'$ (M' étant un atome d'hydrogène ou un métal alcalin ou alcalino-terreux) ; R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 et R_8 représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcényle en C_1 à C_4 , un radical aryle, arylalkyle ou alkylaryle en C_6 à C_9 ; R_6 et R_{10} représentent chacun un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle ou alcényle en C_1 à C_4 ; Z' représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_3 , un atome d'halogène, un groupe nitro, $\text{O}=\text{N}-$, $-\text{COOM}'$ et $\text{SO}_3\text{M}'$ et Z re-

10 présente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_3 , un atome d'halogène, un groupe nitro, $\text{O}=\text{N}-$, $-\text{COOM}$ et SO_3M (M et M' étant tels que définis précédemment), ledit composé aromatique étant un précurseur secondaire du colorant oxydant.

15 10. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la concentration de l'enzyme est d'environ 0,05 à 100 ppm.

20 11. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le précurseur primaire est choisi parmi les composés suivants : p-phénylènediamine, o-phénylènediamine, 2,4-toluènediamine, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, N-phényl-p--phénylènediamine, 3-méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde, o-hydroxyphénol, 2-méthoxy-phénol, 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, acide 4-hydroxy-3-méthoxycinnamique, 4-méthoxyphénol et leurs mélanges, et le pré-

25 curseur secondaire est choisi parmi les composés suivants : p-chloroaniline, p-fluoroaniline, aniline, 4-méthylaniline, 2,5-xylénol, 2,4-dihydroxybenzaldéhyde, p-hydroxy-benzaldéhyde et leurs mélanges.

30 12. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la concentration totale des deux précurseurs est d'environ 0,01 à 1% en poids, l'enzyme étant la laccase.

13. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le pH est d'environ 5,5 à 8,0

35 14. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on met les cheveux en contact avec la solution contenant le précurseur avant l'introduction de l'enzyme et on maintient le contact entre les cheveux et la solution après l'introduction de l'enzyme.

40 15. Trousse de teinture de cheveux, caractérisée en ce qu'elle comprend, en emballages individuels, un composant de teinture oxydante et un composant oxydant, ledit composant de teinture comprenant d'environ 0,001 à 6% en poids d'un précur-

seur primaire, alors qu le composant oxydant comprend d'environ 0,01 ppm à 500 ppm d'une enzyme choisie parmi celles énumérées dans la revendication 1.

- 5 16. Trousse selon la revendication 15, caractérisé en ce que ledit précurseur primaire est choisi parmi les composés suivants : p-phénylènediamine, o-phénylènediamine, 2,4-toluènediamine, N-phényl-p-phénylènediamine, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine, 2-nitro-p-phénylènediamine, N-méthyl-p-phénylènediamine, 4-nitro-o-phénylènediamine, o-hydroxyphénol, p-hydroxyphénol, 3,4-dihydroxybenzaldéhyde, 2-méthoxy-4-(1-propényl)phénol, 4-méthoxyphénol, p-méthoxyaniline, N,N-diméthyl-p-phénylènediamine et acide 4-hydroxy-3-méthoxycinnamique.
- 10